

L Number	Hits	Search Text	DB	Time stamp
-	292778	polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 10:35
-	2	5425947.pn.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 10:31
-	2	6235832.pn.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 10:33
-	41281	(BET or specific) adj surface adj area	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:54
-	104315	calcium adj carbonate or "caco.sub.3"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 10:35
-	740	((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 10:35
-	320886	polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 13:10
-	152961	6.ab.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 10:38
-	122	((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 10:38
-	15898	(alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:00
-	6492	\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:01
-	5225	(polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:01
-	97	hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:01
-	9633	(\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane))	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:01

-	1624	528/31.ccls.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:02
-	29	(((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and ((alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)) and ((\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)))	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:02
-	10	(((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and 528/31.ccls.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:02
-	33	(((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and ((alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)) and ((\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane))) or (((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and 528/31.ccls.)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:45
-	22853	4.ab.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:46
-	851	6.ab. and 4.ab.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:46
-	18	(6.ab. and 4.ab.) and ((alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)) and ((\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)))	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:47
-	0	(6.ab. and 4.ab.) and 528/31.ccls.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:47

-	11	((6.ab. and 4.ab.) and ((alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)) and ((\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)))) not (((((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and ((alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)) and ((\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)))) or (((((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and 528/31.ccls.))	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:54
-	7130	(silica or silicon adj (oxide or dioxide)) with ((BET or specific) adj surface adj area)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:55
-	82	(((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and ((silica or silicon adj (oxide or dioxide)) with ((BET or specific) adj surface adj area))	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:56

-	54	<p>(((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and ((silica or silicon adj (oxide or dioxide)) with ((BET or specific) adj surface adj area))) not (((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and ((alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)) and ((\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane))) or (((BET or specific) adj surface adj area) with (calcium adj carbonate or "caco.sub.3")) and 6.ab.) and 528/31.ccls.)) or ((6.ab. and 4.ab.) and ((alken\$2 or unsaturated or vinyl) near4 (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane)) and ((\$hydrogenpolysiloxane \$hydropolysiloxane \$hydrogensiloxane \$hydridosiloxane \$hydridopolysiloxane \$hydrosiloxane or \$hydrosilicone \$hydridosilicone \$hydrogensilicone) or ((polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane) with (hydrosilyl or Si-H or silicon near3 (hydride or hydrogen))) or (hydrogenated adj (polysiloxane or polyorganosiloxane or polydiorganosiloxane or organopolysiloxane or diorganopolysiloxane or organosilicone or silicone or siloxane or organosiloxane))))</p>	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 11:56
-	2	jp-11172234-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 13:26
-	2	6043309.pn.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT	2003/01/16 13:27

L1 1 S E3

FILE 'CAPLUS' ENTERED AT 12:48:12 ON 16 JAN 2003

L2 6854 S 471-34-1/MOA
L3 39 S CALCIUM CARBONATE (S) ((BET OR SPECIFIC) (W) SURFACE AREA)
L4 37 S CALCIUM CARBONATE (S) SPECIFIC SURFACE AREA
L5 2 S CALCIUM CARBONATE (S) BET SURFACE AREA
L6 158585 S POLYSILOXANE OR POLYORGANOSILOXANE OR POLYDIORGANOSILOXANE OR
L7 1 S L3 AND L6
L8 638 S L2 AND L6
L9 17 S L8 AND (BET OR SPECIFIC) (W) SURFACE AREA

DERWENT-ACC-NO: 1983-03611K
DERWENT-WEEK: 198302
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silicone rubber compsn. with improved deterioration resistance -
comprises silicone rubber cpd., untreated fine calcium carbonate granules and
hardener

PATENT-ASSIGNEE: SHINETSU CHEM IND CO LTD [SHIE]

PRIORITY-DATA:
1981JP-0079787 (May 26, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 57195150 A	November 30, 1982	N/A	005	N/A
JP 85025058 B	June 15, 1985	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 57195150A	N/A	1981JP-0079787	May 26, 1981

INT-CL (IPC): C08K003/26; C08K005/14 ; C08K013/02 ; C08L083/04
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57195150A

BASIC-ABSTRACT:

A silicone rubber compsn. comprising 100 pts.wt. of (1) silicone rubber cpd.,
0.1-10 pts.wt. of (2) substantially surface-untreated super fine calcium
carbonate having an average granule dia. of below 0.3 microns and a specific
surface area of above 3.0 m²/g and (3) a hardener in a sufficient amt. to cure
(1).

(1) is prepd. by adding 5-80 pts.wt. of a reinforcing silica filler having a
specific surface area of above 50 m²/g, e.g. fumed silica, silica aerogel to
100 pts.wt. of diorgano polysiloxane of a polymerisation degree above 50, e.g.
dimethyl polysiloxane, dimethylvinyl polysiloxane.

Opt., (1) may contain non-reinforcing filler, pigment, functional filler. The
silicone rubber compsn. is heated at 50-400 deg.C for 30 secs. to 1 hr. and,

if desired, again at 120-250 deg.C for 30 mins. to 24 hrs., to obtain an elastomer having excellent heat resistance.

The silicone rubber compsn. shows markedly improved deterioration resistance when allowed to stand in contact with synthetic rubbers or plastics.

DERWENT-CLASS: A26 E33

CPI-CODES: A06-A00B; A08-A; A08-D01; A08-R06; E34-D03;

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—195150

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 83/04
C 08 K 3/26

識別記号
CAM

庁内整理番号
7019—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ シリコンゴム組成物

⑮ 特 願 昭56—79787

⑯ 出 願 昭56(1981)5月26日

⑰ 発 明 者 伊藤邦雄
安中市磯部3—19—1

⑱ 発 明 者 福田健

安中市築瀬787—2

⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

シリコンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. (イ) シリコンゴムコンパウンド

100重量部、

(ロ) 平均粒子径が0.3 μm 以下で、かつ比表面積が $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ (以上)である、実質的に表面無処理の超微細炭酸カルシウム

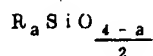
0.1～10重量部

および

(ハ) 上記(イ)成分を硬化させるのに充分な量の硬化剤

からなるシリコンゴム組成物

2. シリコンゴムコンパウンドが、平均組成式



(式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素、⁵aは1.95～2.04の数である)で示

され、重合度が50以上であるジオルガノポリシロキサン100重量部と比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の補強性シリカ系充填剤5～80

重量部からなるものである特許請求の範囲第1項に記載のシリコンゴム組成物

3. 硬化剤が有機過酸化物および/またはオルガノハイドロジェンポリシロキサンと付加反応触媒である特許請求の範囲第1項または第2項に記載のシリコンゴム組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規かつ改良されたシリコンゴム組成物、特に合成ゴムやプラスチックとの共存下での熱履歴によるシリコーゴムの劣化を著しく改善したシリコンゴム組成物に関するものである。

シリコンゴムはその特異な骨格をもつシロキサン構造から耐熱性、耐寒性、耐候性あるいは電

気絶縁性等にすぐれるため種々の分野に広く応用されている。

従来、特に合成ゴムやプラスチックが使用されていた分野において、よりすぐれた耐熱性、耐寒性あるいは耐候性等の要求とともにメンテナンスフリーの点からもシリコンゴムの使用が増加しつつある。

しかしながら、シリコンゴムがある種の合成ゴムやプラスチックと接触したりあるいは同一雰囲気下に共存した場合には、これらポリマーの充填剤、添加剤や熱分解生成物により著しく劣化することがあり、シリコンゴムが有する特性、例えばシリコンゴムが本来有する特性を十分に生かすことができず、したがって実装使用ができないという欠点がある。

本発明はシリコンゴムが本来有するすぐれた特性を損うことなく、上記欠点を除去したシリコンゴム組成物を提供しようとするものであつて、

- 3 -

ム等と接触あるいは同一雰囲気下で使用されることもある。

ところがこれらある種の合成ゴムやプラスチックは、その充填剤、添加剤からあるいは熱劣化によりポリマー中からポリシロキサンに対し酸試薬として作用する化合物を放出することがある。例えばPVCは熱、放射線、酸素、オゾン等によつて脱塩化水素、酸化、分解、架橋構造化等を起こすが、特に熱あるいは熱酸化による脱塩化水素反応によりHCl、Cl⁻イオンを放出する。また塩素化ポリエチレン等でも同様な反応が起こることが知られている。これがポリシロキサンのクラツキング触媒として作用し、クラツキング劣化を促進する。そのため、本来シリコンゴムにとつてなんら問題とならない温度雰囲気下でも著しい劣化を起こすことがあつた。

本発明者らは鋭意検討の結果、平均粒子径が0.3 μm以下で、3.0 m²/g以上の比表面積を有

これは

- (イ) シリコンゴムコンパウンド 100重量部、
 - (ロ) 平均粒子径が0.3 μm以下で、かつ比表面積が3.0 m²/g以上である、実質的に表面無処理の超微細炭酸カルシウム 0.1~10重量部および
 - (ハ) 上記(イ)成分を硬化させるのに充分な量の硬化剤
- からなるものである。

以下本発明について詳細に説明する。

シリコンゴムは、前記したすぐれた特性から各分野で広範に応用されているが、原材料単価が高いことから、例えばシリコンゴムよりは諸物性が劣るものの比較的耐熱性にすぐれるクロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ヒドリンゴム等が使用され、耐熱性を最も必要とする部分にのみシリコンゴムを使用するという実例がない。またPVCやクロロプレン、ふつ素ゴ

- 4 -

し、実質的に表面無処理の超微細炭酸カルシウムを微量添加することにより、シリコンゴムが有するすぐれた特性をなんら損なうことなく上記問題を解決したシリコンゴム弾性体を得ることができるという確認にもとずき、本発明を完成したものである。

これを説明すると、(イ)成分のシリコンゴムコンパウンドは、例えば平均組成式 $R_aSiO_{\frac{4-a}{2}}$ (ここでRは置換もしくは非置換の一価炭化水素基、aは1.95~2.04の数)で示される重合度50以上のジオルガノポリシロキサン、例えばジメチルポリシロキサン、ジメチルビニルポリシロキサン、ジメチルビニルフェニルポリシロキサン、3-トリフロロプロピルメチルビニルポリシロキサン等のポリシロキサン100重量部に比表面積50 m²/g^{3X上}の補強性シリカ充填剤、例えば、ヒュームドシリカ、シリカエアロゲル、シリカヒドロゲル等通常シリコンゴムに使用する公知の微細

シリカ粉末を5～80重量部添加混合してなるもので、通常RTVゴムあるいは熱加硫ゴムとして市販されているものである。また、このシリコンゴムコンパウンドには必要に応じてけいそう土、石英粉末、熔融石英粉末、クレー等の非補強性充填剤、顔料、機能性充填剤（例えばカーボンブラック、金属粉等の導電付与剤、アルミナ、マグネシア等の導熱剤、フェライト等の導磁剤、チタン酸バリウム等の磁性付与剤等）、特性向上剤（例えば酸化セリウム、酸化チタン等の耐熱向上剤、白金化合物等の難燃性付与剤等）等が添加混合されることは任意である。

(ii)成分の超微細炭酸カルシウムは、本発明の特長をシリコンゴム組成物に付与する必須成分であり、このものは電子顕微鏡により測定した平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以下、空気透過法により測定した比表面積が $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつその粒子表面が脂肪酸、界面活性剤等で実質的に覆われ

- 7 -

に」という意味は「脂肪酸や界面活性剤等が皆無でなければならない」という意味ではなく「大部分が炭酸カルシウム自体の表面であること」と理解されるべきである。

一方、比表面積がいかに大きい炭酸カルシウムであつても、その大部分が脂肪酸や界面活性剤等で処理されている場合には、本発明の特長である合成ゴムやプラスチックによるクラッキングを防止する特性を満足することはできない。

上記条件を満足する超微細表面無処理炭酸カルシウムの添加量は(i)成分100重量部に対して、 $0.1\sim 10$ 重量部とされる。この添加量が 0.1 重量部未満では所望する効果を発揮できず、他方 10 重量部を超えると耐熱性が低下したりあるいは加硫阻害が起こる等の問題が発生し、シリコンゴムの特性を十分に生かしきれないためである。

(i)成分の硬化剤は(ii)成分のシリコンゴムコンパウンドの種類に応じて 々のものを使用するこ

ていない表面無処理の炭酸カルシウムであることが必須である。

従来、重質あるいは軽微性炭酸カルシウムと称されている炭酸カルシウムがシリコンゴムコンパウンドに主に増量剤として低コスト化のために用いられてきたが、これら炭酸カルシウムでは、本発明の特長を発揮することは不可能であり、上記条件を満足する超微細炭酸カルシウムによつて始めてすぐれた効果が発揮できるのである。

本発明の組成物から得られるゴム弾性体が合成ゴムやプラスチックとの共存下での熱履歴によるシリコンゴムの劣化を改善するためには、空気透過法による比表面積が $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要であり、さらに望ましくは $3.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である炭酸カルシウムでなければならない。

さらにこの炭酸カルシウムの表面は実質的に脂肪酸や界面活性剤等によつて表面処理がなされていないものでなければならない。ここで「実質的

- 8 -

とができ、これには例えば有機過酸化化物あるいは通常ハイドロサイレーションに使用されているハイドロジェンシロキサンと付加反応用触媒（Pt、Pd、Rdあるいはこれらの化合物等）等をあげることができ、このものは通常RTVゴムあるいは熱加硫ゴムの硬化触媒として公知のものであり、またその添加量も通常添加使用される量で十分とされる。

なお、本発明においては必要に応じて両者を併用してもよいことは何ら差支えない。

本発明のシリコンゴム組成物は、常圧、室温下で、または常圧もしくは加圧下で温度 $50\sim 400^\circ\text{C}$ で30秒～1時間加熱処理したのち、さらに必要に応じて $120\sim 250^\circ\text{C}$ で30分～24時間2次加硫を行なえば硬化し、ある種の合成ゴムやプラスチックと接触あるいは同一雰囲気下に共存する場合でもシリコンゴムのすぐれた特性を損なうことなく、特にすぐれた耐熱性を有

する弾性体とすることができる。

従つて、本発明に係る組成物は合成ゴムやプラスチックと同時に使用されることの多い分野、例えば自動車エンジンの周辺部品等の輸送機器、機械分野や原発等で、塩ビ電線と共存する電気、電子、電線分野等に好適である。

つぎに実施例を上げて本発明を説明するが、各例中の部はすべて重量部を示すものである。

実施例 1

KE5601u (商品名、信越化学社製) 100部に表1に示す量の炭酸カルシウム (平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 、空気透過法により測定した比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である表面無処理炭酸カルシウム) および2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド0.8部を二本ロールにて添加混合したのち、成形圧 30 kg/cm^2 、成形温度 120°C で10分間プレス加硫し、ついで 150°C で1時間2次加硫して厚さ2mmのシートを作成した。

-11-

表 1

炭酸カルシウム添加量 (部)	1	2	3	4	5
	0	0.05	1	5	15
硬さ (JIS)	64	64	64	66	70
伸び (%)	420	420	410	400	340
引張強度 (kg/cm^2)	106	104	98	92	84
硬さ (JIS)	64	64	65	67	73
伸び (%)	370	380	370	340	220
引張強度 (kg/cm^2)	89	90	95	88	65
硬さ (JIS)	60	62	66	66	70
伸び (%)	210	260	340	350	240
引張強度 (kg/cm^2)	32	43	84	91	68
変色*	X	△	○	○	○

*ダンベル片の外観変化: X=変色大 △=やや変色 ○=変色なし

-352-

このシートからJIS 4号 ダンベルで打ち抜いたものを試験片として、このものを内容積45ml、内径21mmの試験管にPVCパウダー2gと共に仕込み封管し、 120°C で120時間加熱処理して耐PVC性を測定したところ、表1の結果が得られた。

表1から明らかなように、PVCが共存するとKE5601uは封管耐熱性が劣るが、本発明による超微細表面無処理炭酸カルシウムを添加した系ではPVCが共存してもすぐれた封管耐熱性を示すことがわかる。

-12-

実施例 2

実施例1に用いたKE5601u、100部に表2に示す種類の炭酸カルシウム3部と2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド0.8部を二本ロールにて添加混合し、実施例1と同様な条件で成形したのち、2次加硫して試験片を作成した。

このものを実施例1と同様な方法により耐PVC性を測定した。その結果を表2に示す。

-14-

-13-

表 2

No		6	7	8
炭酸カルシウムの種類 *		a	4b7	c
常 態 値	硬 さ (JIS)	66	64	67
	伸 び (%)	420	450	370
	引張り強さ (kg/cm ²)	100	104	88
封管耐熱 (PVCパウダー 2g)	硬 さ (JIS)	66	60	64
	伸 び (%)	370	220	250
	引張り強さ (kg/cm ²)	94	42	45
120°C/120 hrs	変 色	○	×	×

* a ; 平均粒子径 0.08 μm 、空気透過法により測定した比表面積が $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ である表面無処理炭酸カルシウム

b ; 平均粒子径 0.1 μm 、空気透過法により測定した比表面積が $4.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、表面を脂肪酸エステル処理した炭酸カルシウム

c ; 平均粒子径 0.8 μm 、空気透過法により測定した比表面積が $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ である表面無処理炭酸カルシウム

実施例 3

KE1901RTV (商品名、信越化学社製)

100部に実施例1で用いた超微細表面無処理炭酸カルシウム0.5部を添加したものをLIMを用いてプラグブーツに成形した。

このプラグブーツを塩素化ポリエチレン製イグニッションコードに装着し、実装試験を行なったところ、1年後でも塩素化ポリエチレンに接触している界面はもとより、プラグブーツ本体になんら異常は認められなかった。

一方、上記炭酸カルシウムを添加しないで成形したプラグブーツは、実装試験3カ月経過後に接触界面が劣化し、クラックの発生とともにゴム弾性を失っていることが認められた。